



## PROJEKTER - SLUTRAPPORT

### Fluorerede stoffer i pap og papir emballage (2015)

J. nr.: 2015-29-61-00340

#### BAGGRUND OG FORMÅL

Fluorerede stoffer er en stor gruppe kemiske stoffer, som er svært nedbrydelige og ophobes i mennesker og dyr. Flere af stofferne mistænkes for at være kræftfremkaldende, immunotoksiske og hormonforstyrrende. To af nedbrydningsprodukterne, PFOA og PFOS, er evalueret af den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet, EFSA, i 2008, men siden er der kommet flere studier af stoffernes effekter, fx om deres immunotoksicitet. På den baggrund har DTU Fødevareinstituttet sænket aktionsgrænseværdien for perfluorcarboxylsyrer, PFCA, fx PFOA, og stoffer der kan nedbrydes til PFCA, og for perfluoralkyl sulfater, PFSA, fx PFOS, og stoffer der kan nedbrydes til PFSA.

Der er ingen EU særforanstaltninger for fødevarekontaktmaterialer af pap og papir og derfor heller ingen specifikke EU grænseværdier for afsmitning fra pap og papir emballage for disse stoffer. Fødevarekontaktmaterialer af pap og papir må dog ikke afgive bestanddele til fødevaren i mængder, der kan frembyde en fare for menneskers sundhed (forordning 1935/2004). I samråd med DTU Fødevareinstituttet har Fødevarestyrelsen derfor fastlagt sundhedsmæssigt begrundede aktionsgrænseværdier for afsmitningen af summen af specifikke fluorerede stoffer fra papiret til fødevarer (Tabel 1.).

**Tabel 1.** Aktionsgrænseværdier for afsmitning summen af to grupper af specifikke fluorerede stoffer.

Gruppe af stoffer <sup>a</sup>	Enkeltstof	TDI <sup>b</sup>	Tidl. aktionsgrænseværdi	Ny aktionsgrænseværdi
		Mikrogram/kg kropsvægt/dag	Mikrogram/kg fødevarer	
<u>Gruppe 1</u> Perfluorcarboxylsyrer, PFCA, og stoffer der kan nedbrydes (er precursors) til PFCA, fx FTCA, FTUCA, mono- og di-PAPs	PFOA	1,5	90	5
<u>Gruppe 2</u> Perfluoralkyl sulfater, PFSA, og stoffer der kan nedbrydes (er precursors) til PFSA, fx FOSA, Me-/Et-FOSA og Et-FOSE	PFOS	0,15	9	5

a: Koncentrationen af PFCA'ere, PFSA'ere og deres precursors omregnes til ækvivalenter af hhv. PFOA og PFOS, og summen af de to gruppes ækvivalenter sammenlignes hver for sig med respektive aktionsgrænseværdier for henholdsvis PFOA ækvivalenter og PFOS ækvivalenter. Stofferne der indgår i analysen fremgår af bilag 1, b: Tolerabelt dagligt indtag

Fluorerede stoffer kan bl.a. anvendes til at gøre pap og papir emballage, fx bagepapir, madpapir og fastfood emballage fedt- og vandafvisende. De kan blandes ind i selve papirmassen eller ligge som et tyndt lag på



overfladen. Stofferne kan også anvendes til at skabe en dampbarriere, i trykfarver og muligvis kan de også være til stede i genbrugspapir.

Emballageprøverne analyseres for en række specifikke fluorerede stoffer, i lighed med tidligere år, og for total organisk fluor. Resultaterne for totalt organisk fluor anvendes til at vurdere den vejledende nationale grænseværdi for total organisk bundet fluor i fødevareremballage af pap og papir. Fødevarestyrelsens fraråder brugen af fluorerede stoffer til overfladeimprægning af pap og papir emballager og offentliggjorde i august 2015 en vejledende grænseværdi for totalt organisk fluor på 0,35 mikrogram fluor/kvadratdecimeter papir ud fra et ønske om at sænke befolkningens eksponering til disse stoffer. Grænseværdien skulle hjælpe virksomheder med at efterspørge pap og papir emballager uden tilsatte fluorerede stoffer og dermed tage højde for utilsigtet baggrundsforurening af papiret med disse stoffer. Grænseværdien er baseret på et forslag fra DTU Fødevarerinstitutionen (Trier et al. 2015) og svarer til 5 mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevarer der er anvendt som aktionsgrænseværdi for specifikke fluorerede stoffer.

## Regler

- [Forordning 1935/2004](#) om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer

---

## METODE OG RESULTATER

---

### Prøver

28 forskellige fødevareremballager af pap og papir blev undersøgt (Tabel 2). Alle prøverne var ubrugte emballager udtaget i emballagevirksomheder og hos importører, herunder fødevarer virksomheder, der selv importerer emballage. 26 af prøverne blev undersøgt for indhold af de specifikke fluorerede stoffer angivet i bilag 1. Endvidere blev 24 af prøverne analyseret for indhold af total organisk fluor på et eksternt laboratorium.

### Analysemetode for specifikke fluorerede stoffer

Fødevarerkontaktmaterialerne af pap og papir blev screenet ved en dobbeltsidig eksponering til fødevarer simulator 50% ethanol/vand, idet 6 kvadratcentimeter af et givet materiale blev neddyppet i 1 mL fødevarer simulator i 24 timer ved 60 °C. Alle prøveekstrakter blev analyseret for indhold af specifikke fluorerede stoffer, heraf 23 stoffer i gruppe 1 og 10 stoffer i gruppe 2 (jf bilag 1), ved væskechromatografi koblet til højopløsende massespektrometri (Agilent LC-ESI-QTOF MS). Det kvantitative indhold af fluorerede stoffer i prøveekstrakterne er bestemt ud fra sammenligning med specifikke standardstoffer. Analysemetoden (FA445.1) er akkrediteret.

Metodens detektionsgrænser (LOD) for de undersøgte stoffer som er omfattet af akkreditering ligger i området 0,4 – 2,6 ng/mL fødevarer simulator, hvilket kan omregnes til detektionsgrænser i enheden mikrogram/kg fødevarer for de enkelte prøver. For muffinsforme, pizzabakker og mikrobølgeovns popcornposer er der anvendt repræsentative overflade til volumen forhold på henholdsvis 11, 17 og 160 kvadratdecimeter/kg fødevarer, mens der for de øvrige fødevareremballager er anvendt det (for plast) konventionelle overflade til volumen forhold på 6 kvadratdecimeter/kg fødevarer. Detektionsgrænserne er endvidere omregnet til PFOA og PFOS ækvivalenter og alle beregnede LOD værdier er angivet i rapportens bilag 2. Seks af stofferne i gruppe 1 og et af stofferne i gruppe 2 er ikke omfattet af akkreditering og analyseres semikvantitativt.

### Analyse for totalt organisk fluor (TOF)

Analyserne blev foretaget ved et eksternt laboratorium med metodeprincippet forbrændings ionkromatografi af fluorid (CIC-F). Prøven afbrændes med ren ilt ved høj temperatur (900-1000 °C), hvorved der dannes hydrogenfluorid, HF, som opsamles og neutraliseres i natriumhydroxid, NaOH. Prøveopløsningens indhold



af fluorid (F<sup>-</sup>) måles ved ionkromatografi med ledningsevne detektion (Trojanowicz et al. 2011). Hver prøve er analyseret som en dobbeltbestemmelse.

Den oprindelige CIC-F metode er blevet modificeret og videreudviklet af det eksterne laboratorium til at kunne måle i papir fødevareremballager. Ved en prøvemængde på 5 g er metodens kvantificeringsgrænse (LOQ) oplyst til at være: 1 mikrogram F<sup>-</sup>/g papir svarende til 1 mikrogram F<sup>-</sup>/kvadratdecimeter papir (idet papir typisk har en densitet på 100 g/kvadratmeter).

Detektionsgrænsen, LOD, for metoden er estimeret til at ligge omkring 0,33 mikrogram F<sup>-</sup>/g papir, svarende til 0,33 mikrogram F<sup>-</sup>/kvadratdecimeter papir.

Det eksterne laboratorium har efterfølgende oplyst, at blindværdien i en ren rå papirmasse (pulp) ligger på 0,37 mikrogram F<sup>-</sup>/g, svarende til 37 mikrogram F<sup>-</sup>/kvadratdecimeter. Om dette niveau stammer fra baggrunds niveauer af organisk fluor i træet eller fra kontaminering af papirmassen i produktionsprocessen vides ikke. Det oplyste baggrunds niveau (blindværdi) i ren papir masse (pulp) ligger således over den vejledende grænseværdi på 0,35 ug/dm<sup>2</sup>.

DTU Fødevarerinstitutionen vurderer, at evt. indhold af uorganisk fluorid i prøverne skal analyseres ved ekstraktion og fratrækkes resultatet for totalt organisk fluor. Dette er ikke gjort i disse analyser.

## Resultater

Prøvernes indhold af henholdsvis specifikke fluorerede stoffer og totalt organisk fluor fremgår af tabel 2.

**Tabel 2:** Oversigt over prøver og deres indhold af henholdsvis sum af specifikke fluorerede stoffer tilhørende gruppe 1 og 2 og totalt organisk fluor.

Prøve	Gruppe 1 stoffer	Gruppe 2 stoffer	Totalt organisk fluor
	mikrogram PFOA ækvi- valenter/kg fødevarer	mikrogram PFOS ækvi- valenter/kg fødevarer	mikrogram flu- or/kvadratdecimeter
Smørpapir	< LOD	< LOD	6,7
Margarinepapir	< LOD	< LOD	1,9
Bagepapir	< LOD	< LOD	< 1 (spor)
Kagepapir	i.a.	i.a.	84,5
Papæske (kage)	< LOD	< LOD	5,1
Papæske (kage)	< LOD	< LOD	21,3
Papæske (kage)	< LOD	< LOD	7,4
Papæske (fisk)	< LOD	< LOD	15,1
Pizzabakke (hvid)	< LOD	< LOD	2,0
Pizzabakke	< LOD	< LOD	21,4
Pizzabakke	< LOD	< LOD	8,7
Pizzabakke	< LOD	< LOD	i.a.
Pizzabakke	< LOD	< LOD	24
Burgerpapir	< LOD	< LOD	353
Burgerpapir	< LOD	< LOD	360
Burgerpapir	i.a.	i.a.	5,6
Burgeræske	< LOD	< LOD	i.a.
Muffin form	< LOD	< LOD	i.a.
Muffin form (hvid)	< LOD	< LOD	222
Muffin form (farvet)	< LOD	< LOD	< 1 (spor)
Muffin form	0,78	< LOD	390



Prøve	Gruppe 1 stoffer	Gruppe 2 stoffer	Totalt organisk fluor
	mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevarer	mikrogram PFOS ækvivalenter/kg fødevarer	mikrogram fluor/kvadratdecimeter
Muffin form (farvet)	< LOD	< LOD	1,2
Brødpose (brun)	< LOD	< LOD	1,0
Brødpose (hvid)	< LOD	< LOD	< 1 (spor)
Plast kop	< LOD	< LOD	i.a.
Pose til mikroovns-popcorn	< LOD	< LOD	455
Popcornbæger	< LOD	< LOD	27,5
Papbæger til is	< LOD	< LOD	6,8

< LOD betyder, at koncentrationen af de analyserede fluorerede stoffer er mindre end metodens detektionsgrænser svarende til 0,01-8,25 mikrogram PFOA eller PFOS ækvivalenter/kg fødevarer alt afhængigt af det enkelte stof og prøvens overflade/volumen forhold, i.a.: ikke analyseret, spor: for de prøver, hvor det analyserede indhold er over detektionsgrænsen, LOD, men under bestemmelsesgrænsen, LOQ, er resultatet angivet som spor.

I en muffin form blev der fundet (og verificeret ved gentagen analyse) et lavt indhold af stofferne perfluordecanoic acid (PFDA) og perfluordodecanoic acid (PFDoDA) svarende til henholdsvis 0,50 mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevarer og 0,28 PFOA ækvivalenter/kg fødevarer. Begge stoffer tilhører gruppe 1 (PFCA) og summen af de to stoffer (0,78 PFOA ækvivalenter/kg fødevarer) svarer til 0,024 mikrogram F-/kvadratdecimeter papir. Der blev ikke fundet indhold af specifikke fluorerede stoffer over metodens detektionsgrænser, LOD, i de øvrige prøver.

Ved bestemmelse af total organisk fluor blev der fundet indhold mellem 0,48 og 455 mikrogram F-/kvadratdecimeter emballage. Indholdet kan skyldes tilstedeværelsen af andre fluorerede stoffer end dem, der indgår i analysen, men der er ikke viden om, i hvilket omfang de enkelte prøver er behandlet med fluorerede stoffer. Ligeledes kan indholdet af fluorerede stoffer stamme fra en utilsigtet procesforurening eller fra et baggrundsniveau i papirmassen. Fødevarestyrelsen er i dialog med de virksomheder, der har ansvaret for de fem prøver, der har et indhold af totalt organisk fluor over 100 mikrogram/kvadratdecimeter papir.

Resultater af 7 prøver af ikke-fluor behandlet papir, der ikke indgik i projektet, men er modtaget fra Nordic Paper, viser et indhold af totalt organisk fluor, der er mindre end 5 mikrogram/kvadratdecimeter papir. DTU Fødevarerinstitutionen fortsætter deres arbejde med metodeudvikling af analysemetoder til bestemmelse af totalt organisk fluor og indsamling af viden om baggrundsniveauet af disse stoffer i pap og papir emballage.

---

## KONKLUSION OG VURDERING

---

Undersøgelsen omfattede 28 forskellige fødevareremballager af pap og papir. Der blev fundet indhold af fluorerede stoffer tilhørende gruppe 1 i én af de undersøgte prøver. Indholdet var under aktionsgrænseværdien for perfluorcarboxylsyrer, PFCA, på 5 mikrogram PFOA ækvivalenter/kg fødevarer.

Alle resultaterne for totalt organisk fluor lå over den vejledende grænseværdi på 0,35 mikrogram totalt organisk fluor/kvadratdecimeter papir. Fødevarestyrelsen arbejder på en revision af den vejledende grænseværdi.

### Referencer:

Trier X., Taxvig C. og Vinggaard A. M. (2015) Forslag til grænseværdi for indhold af totalt organisk fluor i papir og pap fødevareremballage, DTU Fødevarerinstitutionen ([link](#)).

Trojanowicz M, Musijowski J, Koc M, Donten MA (2011). Determination of total organic fluorine (TOF) in environmental samples using flow-injection and chromatographic methods, Anal. Methods, 3, 1039.



Projektleder for FVST: Charlotte Legind ([chale@fvst.dk](mailto:chale@fvst.dk))

Projektansvarlig på DTU: Xenia Trier

Kontaktpersoner på DTU: Gitte Alsing Pedersen ([gape@food.dtu.dk](mailto:gape@food.dtu.dk)), Lisbeth Krüger Jensen ([lkje@food.dtu.dk](mailto:lkje@food.dtu.dk)) og Kit Granby ([kgra@food.dtu.dk](mailto:kgra@food.dtu.dk))

*Sikkerhed, sundhed og vækst fra jord til bord*



**Bilag 1.** Fluorerede stoffer der er analyseret for i projektet

<b>Gruppe 1, PFCA'er og deres precursors</b>	<b>Gruppe 2, PFSA'er og deres precursors</b>
PFBA	PFBS
PFPeA	PFHxS
PFHxA	PFOS
PFHpA	PFDS
PFOA	N-MeFOSE
PFNA	N-EtFOSE
PFDA	N-MeFOSAA
PFUnDA	N-EtFOSAA
PFDoDA	PFOSA
PFTTrDA	N-MeFOSA-M <sup>a</sup>
PFTeDA	
PFHxDA	
PFODA	
6:2 mono PAP	
8:2 mono PAP	
6:2 di PAP	
8:2 di PAP	
FHUEA (6:2 FTUCA) <sup>a</sup>	
FOUEA (8:2 FTUCA) <sup>a</sup>	
FDUEA (10:2 FTUCA) <sup>a</sup>	
6:2 FTCA (FTA-MXA) <sup>a</sup>	
8:2 FTCA (FTA-MXA) <sup>a</sup>	
10:2 FTCA (FTA-MXA) <sup>a</sup>	

a: analyseres semikvantitativt



**Bilag 2.** Detektionsgrænser, LOD, for hvert stof i mikrogram/kvadratdecimeter papir og mikrogram/kg fødevarer og værdierne omregnet til fluorid, PFOA og PFOS ækvivalenter

Stofnavn	LOD for hvert stof					LOD i PFOA eller PFOS ækvivalenter					LOD i fluorid
	µg/dm <sup>2</sup>	Areal/Volumen (dm <sup>2</sup> /kg)				µg/dm <sup>2</sup>	Areal/Volumen (dm <sup>2</sup> /kg)*				
		6	11	17	160		6	11	17	160	
		µg/kg fødevarer					µg/kg fødevarer				µg F/dm <sup>2</sup>
<b>Gruppe 1. Perfluorcarboxylsyrer, PFCA, fx PFOA, og deres precursors</b>											
PFBA	0,027	0,16	0,29	0,45	4,3	0,052	0,31	0,57	0,88	8,26	0,069
PFPeA	0,020	0,12	0,22	0,34	3,2	0,031	0,19	0,35	0,53	5,02	0,034
PFHxA	0,017	0,10	0,18	0,28	2,7	0,022	0,13	0,24	0,37	3,52	0,020
PFHpA	0,018	0,11	0,20	0,31	2,9	0,021	0,13	0,23	0,36	3,34	0,016
PFOA	0,043	0,26	0,48	0,74	7,0	0,043	0,26	0,48	0,74	6,94	0,030
PFNA	0,018	0,11	0,20	0,31	2,9	0,016	0,10	0,18	0,28	2,62	0,010
PFDA	0,010	0,06	0,11	0,17	1,6	0,008	0,05	0,09	0,14	1,29	0,004
PFUnDA	0,015	0,09	0,17	0,26	2,4	0,011	0,07	0,12	0,19	1,76	0,006
PFDoDA	0,013	0,08	0,15	0,23	2,1	0,009	0,05	0,10	0,15	1,44	0,004
PFTTrDA	0,017	0,10	0,18	0,28	2,7	0,010	0,06	0,11	0,18	1,66	0,004
PFTeDA	0,020	0,12	0,22	0,34	3,2	0,012	0,07	0,13	0,20	1,86	0,005
PFHxDA	0,017	0,10	0,18	0,28	2,7	0,008	0,05	0,09	0,14	1,36	0,003
PFODA	0,003	0,02	0,04	0,06	0,5	0,002	0,01	0,02	0,03	0,24	0,001
6:2 monoPAP	0,040	0,24	0,44	0,68	6,4	0,037	0,22	0,41	0,64	5,97	0,024
8:2 monoPAP	0,007	0,04	0,07	0,11	1,1	0,005	0,03	0,06	0,09	0,81	0,003
6:2 diPAP	0,017	0,10	0,18	0,28	2,7	0,011	0,06	0,12	0,18	1,72	0,005
8:2 diPAP	0,032	0,19	0,35	0,54	5,1	0,018	0,11	0,19	0,30	2,82	0,007
<b>Gruppe 2. Perfluoralkyl sulfater, PFSA, fx PFOS, og deres precursors</b>											
PFBS	0,018	0,11	0,20	0,31	2,9	0,031	0,18	0,34	0,52	4,89	0,029
PFHxS	0,020	0,12	0,22	0,34	3,2	0,025	0,15	0,28	0,43	4,00	0,018
PFOS	0,008	0,05	0,09	0,14	1,3	0,008	0,05	0,09	0,14	1,33	0,005
PFDS	0,013	0,08	0,15	0,23	2,1	0,011	0,07	0,12	0,19	1,78	0,005
N-MeFOSE	0,02	0,12	0,22	0,34	3,2	0,018	0,11	0,20	0,31	2,87	0,009
N-EtFOSE	0,015	0,09	0,17	0,26	2,4	0,013	0,08	0,14	0,22	2,10	0,007
N-MeFOSAA	0,013	0,08	0,15	0,23	2,1	0,012	0,07	0,13	0,20	1,87	0,006
N-EtFOSAA	0,008	0,05	0,09	0,14	1,3	0,007	0,04	0,08	0,12	1,14	0,003
PFOSA	0,008	0,05	0,09	0,14	1,3	0,008	0,05	0,09	0,14	1,34	0,005

\*) Omregning af LOD i enheden µg/dm<sup>2</sup> emballage til µg/kg fødevarer ud fra forskellige forhold mellem overflade af emballage (dm<sup>2</sup>) i kontakt med vægt af fødevarer (kg).